

УДК 667.637[22+237]

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

© 2024 г. В. В. Климов<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Коляганова<sup>1</sup>, Е. В. Брюзгин<sup>1</sup>, А. В. Навроцкий<sup>1</sup>, И. А. Новаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, пр. им. Ленина, 28, Волгоград, 400005 Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 24.11.2023 г.

В работе исследуется устойчивость полимерных покрытий на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на поверхности текстурированного алюминия и хлопчатобумажной ткани к действию агрессивных сред и механическому воздействию. Получаемые покрытия обеспечивают достижение стабильного во времени гетерогенного смачивания с начальными углами смачивания до 170°, препятствующего проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры. Показано влияние состава реакционноспособных сополимеров с содержанием атомов фтора в мономерном звене от 3 до 7 на устойчивость полимерных покрытий к длительным контактам со средами различной кислотности, кавитационному воздействию и абразивному истиранию.

*Ключевые слова:* супергидрофобность, сополимеры глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов, устойчивость полимерных покрытий, устойчивость к действию агрессивных сред, кавитационное воздействие, абразивное истирание.

DOI: 10.31857/S0023291224010071

### ВВЕДЕНИЕ

Контроль смачиваемости поверхностей в экстремальных состояниях – супергидрофобность и супергидрофильность [1, 2] – вызывает большой интерес не только в связи с интересными междисциплинарными научными задачами, но и из-за их большого потенциала для промышленного применения. Примерами такого применения являются: защита от обледенения [3, 4], запотевания [5, 6], биологического обрастания [7], способность к самоочистке [8, 9], антибактериальная активность [10, 11], химическая защита [12]; снижение сопротивления поверхности течению жидкости [13, 14] и т.д.

Значительный прогресс в понимании принципов гидрофобности достигнут благодаря детальному изучению микроструктуры поверхностей, встречающихся в природе: от листьев растений до покровов животных [15, 16]. Детальный анализ показал, что основными условиями создания искусственных супергидрофобных поверхностей являются многоуровневая шероховатость поверхности

субстрата и закрепление модификаторов с низкой поверхностной энергией. Для создания микро-, нано- или иерархической морфологии используются следующие методы текстурирования: электроформование [17, 18], химическое осаждение из паровой фазы [19], гидротермальные процессы [20], химическое травление [21] и лазерная обработка [22]. В научной литературе описано достижение состояний с экстремальным смачиванием на поверхности различных по природе субстратов: металлов [21, 23] и их сплавов [24]; синтетических полимеров [25] и биополимеров [26].

Необходимо отметить, что естественные супергидрофобные поверхности способны сохранять несмачиваемость на протяжении всего жизненного цикла. Их способность противостоять повреждениям основана на постоянном обновлении поверхности в результате биологических процессов [15], что невозможно в полной мере перенести на искусственные поверхности и покрытия. Практическое применение супергидрофобных материалов затруднено неизбежными проявлениями деградации

поверхности [27, 28], связанной с низкой механической устойчивостью иерархической структуры, слабой адгезией и химической стойкостью некоторых модификаторов с низкой поверхностной энергией [29, 30]. Например, ранее сообщалось о создании супергидрофобных покрытий, не способных противостоять легкому прикосновению пальцев и трению [31]. Таким образом, подготовка прочных/долговечных супергидрофобных поверхностей, пригодных для использования в агрессивных средах, по-прежнему представляет собой серьезную проблему, для преодоления которой необходимо решить комплекс научно-технических задач.

Повреждение микроструктуры приповерхностного слоя неизбежно приводит к необратимой деградации супергидрофобного состояния, при этом даже в случае перераспределения модификатора по поверхности невозможно достигнуть исходного состояния смачивания ввиду сглаживания шероховатости поверхности и уноса гидрофобных агентов. Так, группой ученых [32] было показано, что в результате истирания полиэфирными/целлюлозными салфетками при приложенном давлении в 3450 Па супергидрофобные текстурированные поверхности на основе полиуретана, политетрафторэтилена и кремневых пластин теряют супергидрофобность с уменьшением контактного угла с 166 до 120 градусов.

Вторым ограничивающим фактором практического применения несмачивающихся материалов является недостаточная стойкость покрытий при долговременном контакте с агрессивными средами. При длительных или эпизодических контактах с водой и агрессивными средами может наблюдаться деградация покрытий, приводящая либо к временной, либо к полной потере супергидрофобных свойств поверхности в случае необратимых повреждений покрытия [33]. Это связано с уменьшением количества гидрофобных функциональных групп модификатора в результате десорбции, гидролиза или разрыва химических связей с поверхностью подложки. Основным видом исследования на химическую стойкость покрытия является анализ эволюции его свойств при контакте с жидкостями с различными значениями pH [34, 35]. В ряде исследований [36–38] для изучения стабильности супергидрофобных покрытий используется погружение в жидкости с различным уровнем кислотности с pH в диапазоне от 1 до 14.

Одним из возможных путей увеличения стабильности свойств супергидрофобных покрытий является использование функциональных полимеров в качестве модификаторов [28, 39], являющихся эффективными агентами снижения свободной энергии поверхности. На сегодняшний день в литературе описано использование различных типов полимеров для создания защитных водоотталкивающих покрытий: полипропилен [40],

полистирол [41], полисилоксаны [42], фторированные полимеры [43, 44], полиалкилметакрилаты [45] и др. Полимерные модификаторы благодаря своей цепной структуре способны обеспечить повышение механической стабильности микроструктуры поверхности подложки и придать границе раздела фаз дополнительные характеристики, присущие полимерным материалам. Например, закрепление фторированных полимеров приводит к уменьшению коэффициента трения, тем самым, увеличивая механическую стабильность приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что только наличие в составе реакционноспособных групп, способных к взаимодействию с химическими группами субстрата, может обеспечить образование на текстурированной поверхности тонкого целостного покрытия, практически полностью ограничивающего контакт подложки с агрессивными средами. Данное исследование является продолжением серии работ [46–49], посвященных получению и изучению свойств супергидрофобных полимерных покрытий на основе реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата с фторалкилметакрилатами. Описанные нами сополимеры обеспечивают прочное сцепление с поверхностью субстрата за счет образования ковалентных связей в результате раскрытия оксирановых циклов глицидилметакрилата, снижения свободной энергии поверхности до 13 мН/м и достижения устойчивого гетерогенного смачивания супергидрофобных покрытий с углами смачивания до 170°. Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния состава полимерных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с фторалкилметакрилатами на устойчивость супергидрофобного состояния к действию агрессивных сред и механическому воздействию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реактивы*

В исследовании стабильности супергидрофобных свойств материалов при химическом и механическом воздействии использовались образцы алюминия марки А5 размером 30×15 мм и толщиной 0.8 мм; образцы хлопчатобумажной ткани размером 50×10 мм; соляная кислота, 38%; растворители: метилэтилкетон (МЭК) (99%, ч), н-гексан (99%, хч), метанол (99.5%, хч) фирмы “Вектон”, деионизированная вода.

Глицидилметакрилат (ГМА), 97%; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА), 99%; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА), 99%; 2,2,3,4,4,4-гексафторбутилметакрилат (ГФМА), 98%; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА), 99.5%; азобисизобутиронитрил (ДАК), 98%; фирмы “Aldrich”. Глицидилметакрилат перед использованием перегоняли под вакуумом при 50°C.

*Синтез статистических сополимеров ГМА и ФМА, закрепление синтезированных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия и хлопчатобумажной ткани*

Синтез и приготовление растворов статистических сополимеров ГМА и ФМА, текстурирование поверхности алюминия, модификацию поверхности алюминия и хлопчатобумажной ткани проводили согласно методикам, описанным ранее [46–49].

*Методы исследования свойств модифицированных поверхностей алюминия и хлопчатобумажной ткани*

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенный энергодисперсионным (ЭДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ, токе пучка от 13 до 4 нА.

Определение угла смачивания проводили на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC. Измерения проводили путем нанесения капель объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводили 6–8 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

Динамические исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов при длительных временных интервалах проводили в ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проводить исследования изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения контактного угла проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

**Оценка механической устойчивости модифицированных поверхностей.** Образцы алюминия и хлопчатобумажной ткани, модифицированные сополимерами глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, помещают на чашку Петри, заполняют на 10 мм абразивной средой (песок марки Sable sand, размер частиц 20–30 mesh) и закрепляют в держателе шейкера Vibramax 110. Испытания проводят при скорости 450 циклов в минуту, время испытаний варьируют (от 1 до 20 мин). Приводная система круговыми движениями вращает чашку Петри, что приводит к значительному смещению массы абразивной среды внутри чаши. В результате колебательных движений частиц песка

образуются царапины, имитирующие абразивный износ. После испытаний образцы промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 80°C и проводили измерение контактных углов для оценки устойчивости покрытия к стиранию.

**Испытание на химическую стабильность.** Испытание на химическую стабильность проводили в кислых (HCl), щелочных (NaOH) и солевых (NaCl) водных растворах различной концентрации (pH 2–11). Образцы погружали в растворы от 1 до 48 ч. По истечении времени образцы вынимали из тестовых растворов, промывали дистиллированной водой в течение 10 мин, высушивали в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы. Затем для всех образцов проводили измерение контактных углов.

**Моделирование кавитационной эрозии** проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic S40H. Образцы модифицированного алюминия помещали в ультразвуковую ванну и подвергали воздействию однородного акустического поля ультразвуковой водяной бани с мощностью ультразвукового генератора 80 Вт и частотой 37 кГц в течение определенного времени. После воздействия образцы сушили, затем измеряли угол смачивания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами синтезированы [46, 49] и описаны реакционноспособные сополимеры глицидилметакрилата и ФМА с малым содержанием фтора в элементарном звене (от 3 до 7 атомов). Полимерные покрытия на их основе являются эффективными агентами снижения свободной энергии поверхности, обеспечивающие на гладком субстрате достижение СЭП до 13 мН/м, что сравнимо с перфторированными гидрофобизаторами. Закрепление данных сополимеров на поверхности текстурированного алюминия и целлюлозосодержащих материалов позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с углами смачивания до 170°, устойчивого при непрерывном контакте с каплями воды в условиях закрытой атмосферы, насыщенной водяным паром. Несмотря на привлекательность данных модификаторов, открытым остается вопрос их практического использования в реальных условиях с возможным контактом с агрессивными средами, механическом воздействии и их влиянии на устойчивость супергидрофобного состояния.

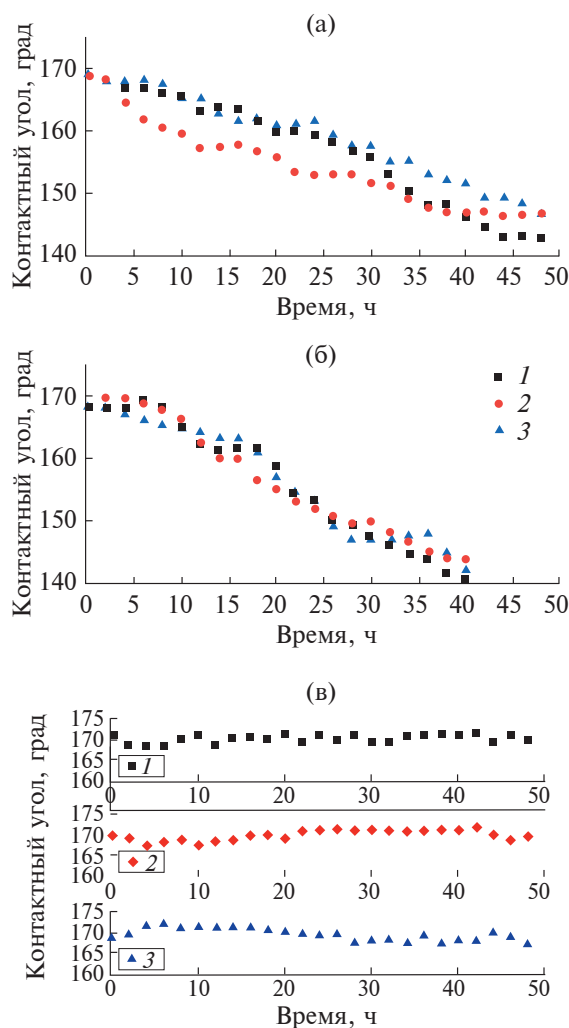
Оценку устойчивости полимерных покрытий к действию агрессивных сред необходимо проводить по изучению стабильности гетерогенного смачивания при длительных контактах со средами различной кислотности в условиях длительных контактов поверхности с каплями тестовых жидкостей или при полном погружении в эти растворы: HCl (pH 2), NaOH (pH 11), NaCl с концентрацией

0.5 моль/л. Оба подхода основываются на регистрации изменения контактных углов в результате взаимодействия агрессивных сред с полимерными покрытиями и/или дальнейшим проникновением к поверхности микроструктуры подложки, сопровождающимся коррозионными явлениями и изменением режима смачивания.

Из рис. 1 видно, что при контактах капель кислых и щелочных тестовых жидкостей наблюдается одинаковый характер зависимостей — монотонное снижение углов смачивания со временем контакта. При этом увеличение содержания фтора в мономерном звене оказывает положительное влияние на стабильность покрытия. Необходимо отметить, что щелочная среда (pH 11) оказывает более значимое воздействие: после 24 ч контакта в условиях атмосферы насыщенного пара характерно снижение контактного угла до  $150^\circ$ . В случае контакта с кислотой средней силы характерен пролонгированный защитный эффект с сохранением супергидрофобного состояния до 35 ч.

Интересным является поведение капель раствора хлорида натрия, моделирующего морскую воду, на поверхности покрытий на основе сополимеров ГМА и ФМА. Из рис. 1 видно, что все исследуемые полимерные покрытия проявляют высокую устойчивость к данному тестовому раствору и снижения контактных углов после 48 ч контакта практически не наблюдается. Известно [50], что на границе раздела вода — гидрофобное покрытие характерно появление отрицательного заряда. Присутствие сильного электролита в капле смачивающей жидкости обеспечивает образование двойного электрического слоя и формирование границы раздела вода—воздух и вода—субстрат, обогащенной ионами  $\text{Na}^+$  в гидратированном состоянии, следовательно, молекулы воды в приповерхностном слое будут находиться в связанном состоянии [51], что и обеспечивает дополнительную устойчивость супергидрофобного состояния при длительном контакте с солевыми растворами.

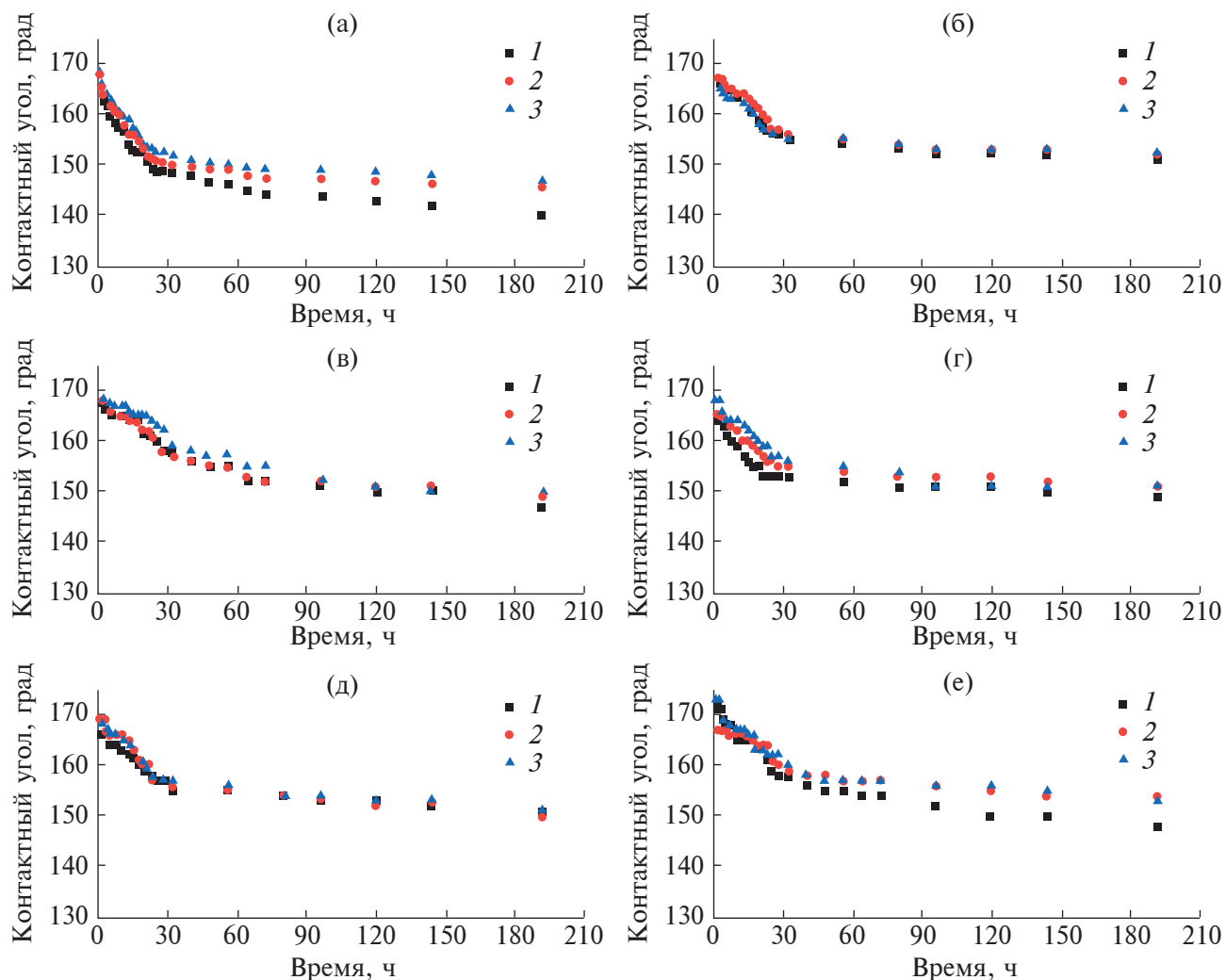
Полное погружение супергидрофобных образцов в коррозионно-активные среды создает более жесткие условия испытания и позволяет смоделировать не только устойчивость супергидрофобного состояния, но и оценить способность восстановления гидрофобных свойств покрытия. При полном погружении модифицированных образцов в водные среды на поверхности наблюдается слой микропузырьков воздуха (эффект зеркала), что свидетельствует о реализации гетерогенного режима смачивания. Раствор соли, моделирующий действие морской среды, практически не оказывает влияния на устойчивость супергидрофобного состояния (рис. 2д, 2е). Увеличение количества атомов фтора в мономерном звене приводит к заметному улучшению стабильности гидрофобных свойств. Лучшие результаты показывают образцы,



**Рис. 1.** Изменение углов смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 — поли-(ГЭМА-со-ГМА); 2 — поли-(ГИМА-со-ГМА); 3 — поли-(ГБМА-со-ГМА), от времени контакта капли агрессивной среды различной кислотности: а) pH=2; б) pH=11; в) NaCl (C=0.5 М).

модифицированные сополимером поли-(ГБМА-со-ГМА): после 32 ч контакта образцы сохраняют супергидрофобные свойства со значениями угла смачивания до  $162^\circ$ . Затем наблюдается незначительное уменьшение углов смачивания, и через 192 ч суммарного времени погружения в раствор соли характерно сохранение гетерогенного режима смачивания с углами до  $151^\circ$ .

Модификация алюминия полимерными покрытиями на основе сополимеров ФМА и ГМА позволяет добиться устойчивости к воздействию кислых и щелочных растворов. Кислая pH 2 и основная pH 11 среды (рис. 2а–2г) являются наиболее агрессивными, по сравнению с солевым раствором, и после 10 ч контакта наблюдается снижение углов

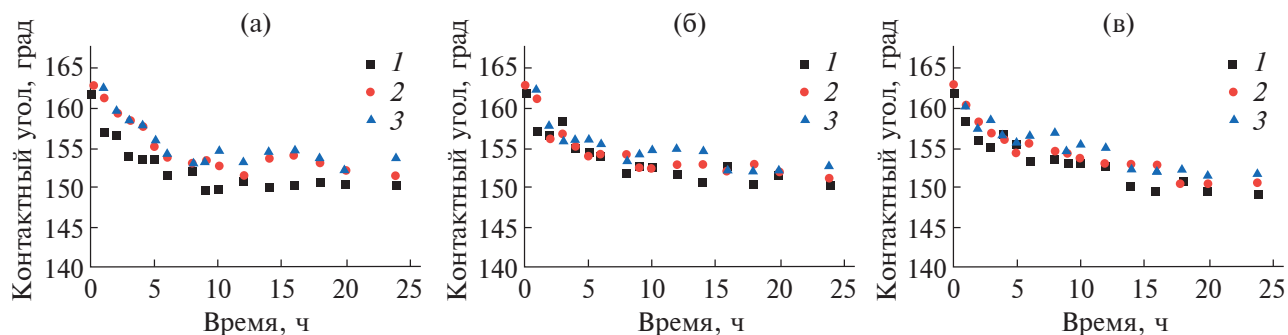


**Рис. 2.** Изменение угла смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 – поли-(ТЭМА-*co*-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-*co*-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-*co*-ГМА), от времени экспозиции в агрессивных средах различной кислотности при кратном нанесении полимерного покрытия: pH 2 (а – 1 слой, б – 3 слоя); pH 11 (в – 1 слой, г – 3 слоя); NaCl (C=0.5 М) (д – 1 слой, е – 3 слоя).

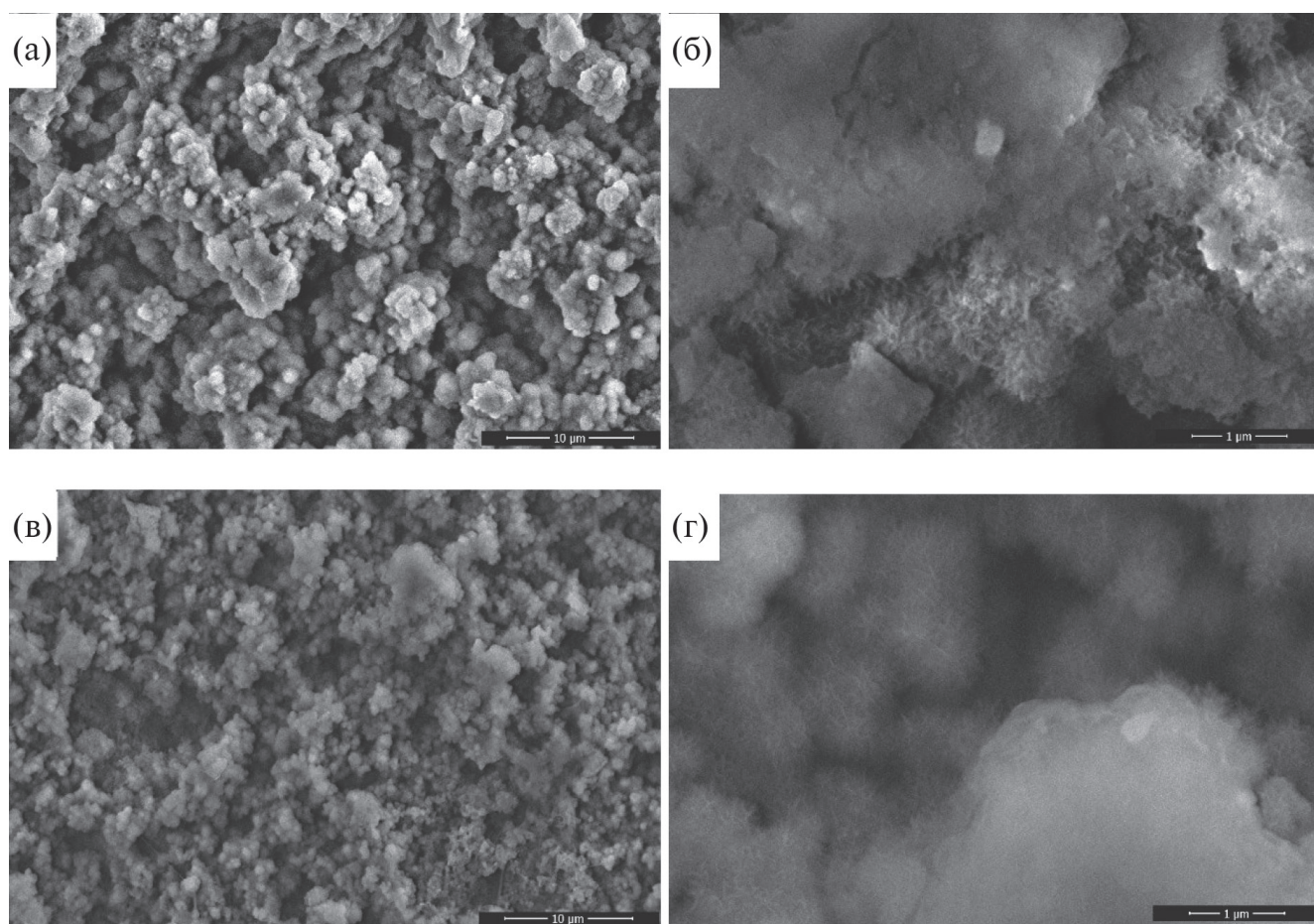
смачивания до  $160^\circ$ . Более длительный контакт приводит к необратимой деградации покрытия: после 192 ч контакта наблюдается снижение углов смачивания до  $140^\circ$ . По-видимому, данное снижение свойств обусловлено наличием дефектных участков полимерного покрытия и частичным проникновением раствора к материалу подложки, что приводит к сглаживанию микрошероховатости поверхности и деградации приповерхностного слоя. Необходимо отметить, что при нанесении нескольких слоев сополимера наблюдается заметное увеличение стабильности супергидрофобного состояния с углами смачивания до  $160^\circ$  после 20 ч и более  $152^\circ$  после 192 ч контакта.

Для сравнительной оценки устойчивости полимерных покрытий на основе сополимеров ГМА

и ФМА в качестве альтернативной подложки использовали ХБТ, являющуюся по природе гидрофильной, при этом система переплетения волокон создает нативную шероховатость ткани, которой достаточно для достижения супергидрофобного состояния при условии закрепления модификатора. Гидрофобные полимерные покрытия ГМА и ФМА на поверхности ХБТ также характеризуются устойчивостью при полном погружении в агрессивные среды в течение длительного времени контакта (рис. 3). Все зависимости имеют схожий характер: контактный угол снижается плавно и спустя сутки контакта составляет до  $155^\circ$ . Необходимо отметить, что поверхность ХБТ имеет совершенно иную природу по сравнению с текстурированным алюминием. ХБТ из-за природной гидрофильности



**Рис. 3.** Изменение угла смачивания поверхности ХБТ, модифицированной: 1 – поли-(ГЭМА-*co*-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-*co*-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-*co*-ГМА), от времени экспозиции в агрессивных средах различной кислотности: а) рН 2; б) рН 11; в) NaCl ( $C=0.5$  M).

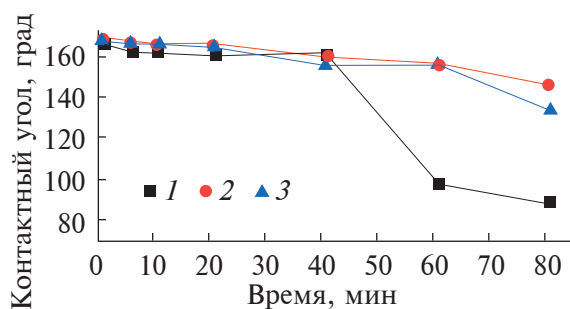


**Рис. 4.** СЭМ-изображение поверхности текстурированного алюминия, модифицированного поли-(ГБМА-*co*-ГМА), после 192 ч контакта с агрессивными средами: рН 2 (а –  $\times 8000$ ; б –  $\times 60000$ ) и рН 11 (в –  $\times 8000$ ; г –  $\times 60000$ ).

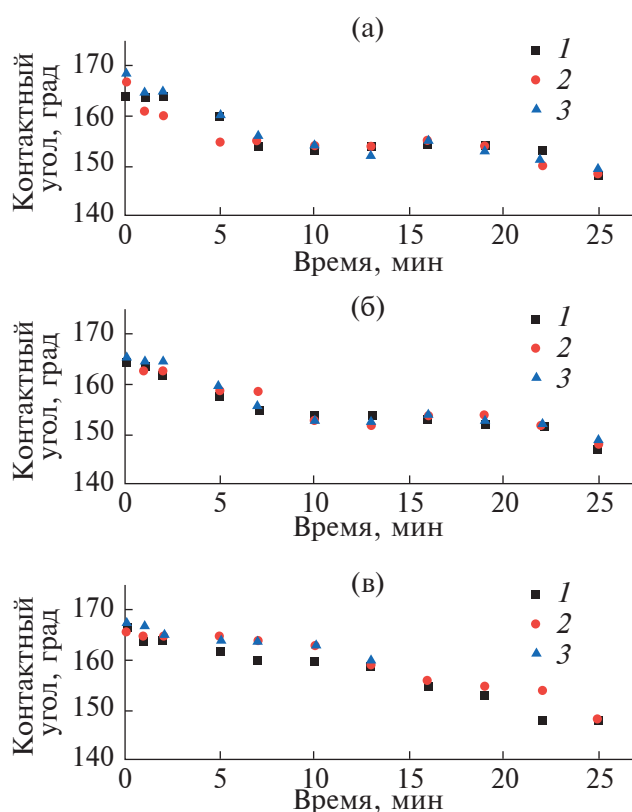
и капиллярного эффекта способна впитывать водные растворы, таким образом, снижение углов смачивания может быть связано с сорбцией влаги волокнами ткани. При этом модифицированная ткань благодаря полимерному покрытию сохраняет

супергидрофобные свойства, наблюдается стабилизация гетерогенного режима смачивания с выходом контактных углов на плато.

Деградация гидрофобных свойств полимерных покрытий связана с несколькими факторами:



**Рис. 5.** Изменение угла смачивания поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: 1 – поли-(ТЭМА-co-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-co-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-co-ГМА), от времени ультразвукового воздействия.



**Рис. 6.** Изменение угла смачивания от времени абразивного воздействия (согласно ASTM F735) на поверхности текстурированного алюминия, модифицированного: а) поли-(ТЭМА-co-ГМА); б) поли-(ГИМА-co-ГМА); в) поли-(ГБМА-co-ГМА), при кратном нанесении полимерного покрытия: 1 – один слой; 2 – три слоя; 3 – пять слоев.

увеличение адсорбции воды, гидрофилизация поверхности вследствие химического взаимодействия за счет гидратации активных центров

(кислородсодержащих групп) и образования водородных связей. Такие взаимодействия приводят к увеличению сродства супергидрофобных покрытий к воде и снижению угла смачивания. Для всех сополимеров характерна обратимая гидратация активных центров, способных к образованию водородных связей, так как наблюдается восстановление гидрофобных свойств покрытий. Однако после длительных контактов (192 ч) поверхность алюминия характеризуется сохранением супергидрофобных свойств, но характерно появление необратимой деградации. Из рис. 4 видно, что после проведения испытательной поверхности характеризуется развитой микро- и наноструктурой, но шероховатость микровыступов, непосредственно контактировавшая с агрессивными средами, меняется. Наблюдается сглаживание топ-слоя микровыступов, приводящее к уменьшению углов смачивания, что подтверждает эффективность полимерных покрытий, противостоящих проникновению агрессивных сред вглубь шероховатости. Таким образом, полимерные покрытия на основе реакционно-способных сополимеров ГМА и ФМА в результате достижения устойчивого гетерогенного режима смачивания препятствуют проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры и обеспечивают стабильность свойств при длительных контактах с агрессивными средами, при этом характеризуются высокой химической устойчивостью при кратковременных контактах (до 20 ч) с агрессивными средами с сохранением углов смачивания свыше  $160^\circ$ .

Известно большое количество методик испытаний и оценки характеристик механической устойчивости супергидрофобных поверхностей [52, 53]. Однако отсутствие единого набора методик испытаний затрудняет сравнительный анализ свойств получаемых материалов. Необходимо отметить, что в большинстве научных работ для проведения исследований используются специфические методы или оборудование, в ряде случаев собственного производства: трение образца о ткань [54, 55], наждачную бумагу различной зернистости [32, 56] или синтетическую кожу [36] под нагрузкой, выбранной авторами самостоятельно. Альтернативные методы включают испытания на стандартных приборах, обеспечивающих воспроизводимость эксперимента, например, трибометр типа “шарик на диске” [57] и “штифт на диске” [58]. Таким образом, в данной работе предпринята попытка оценки устойчивости полимерных покрытий к механическому воздействию с использованием воспроизводимых методик, которые могут быть применены к любым супергидрофобным материалам. В качестве подобных методик испытаний использовали ранее описанное в литературе [59] моделирование условий кавитационной

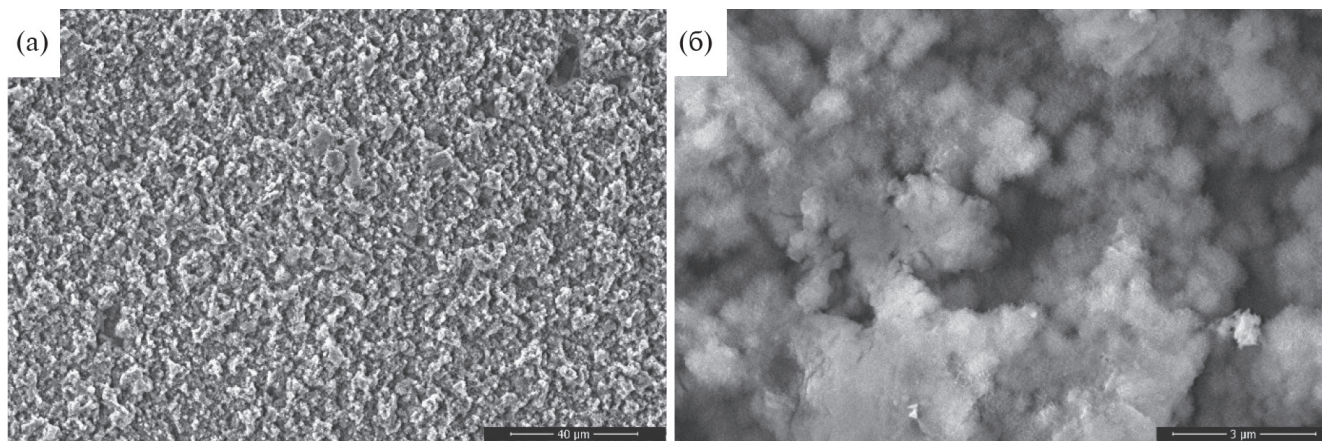


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхности текстурированного алюминия, модифицированного поли-(ГБМА-*co*-ГМА), после 25 мин абразивного воздействия (согласно ASTM F735): а) –  $\times 2000$ , б) –  $\times 30000$ .

эрозии и механическое воздействие, согласно международному стандарту ASTM F735, на абразивное истирание (Стандартный метод испытаний на абразивную стойкость прозрачных пластмасс и покрытий с использованием метода качающегося песка), осуществимых практически в любых лабораториях, связанных с изучением поверхностных свойств материалов.

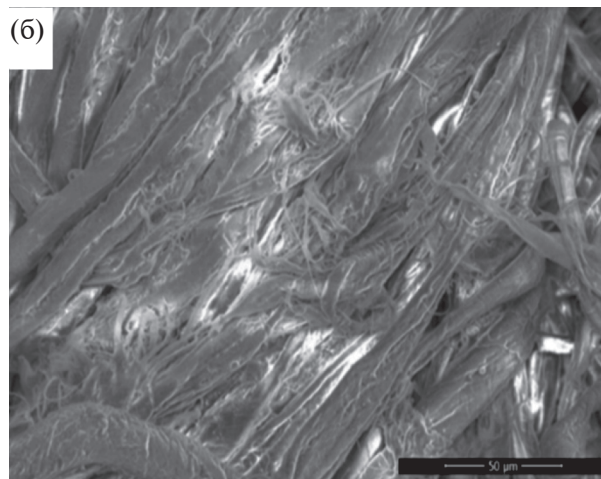
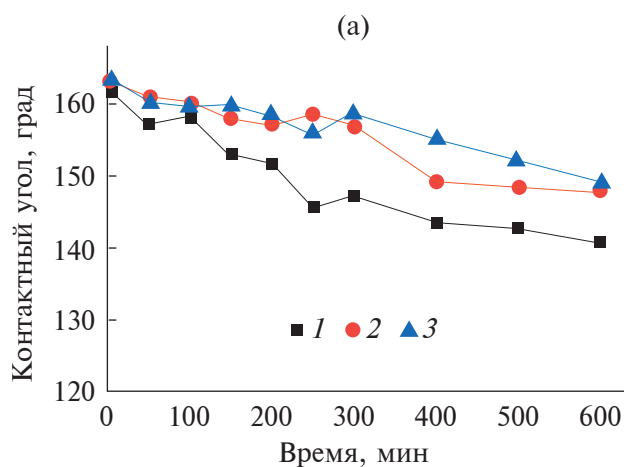
Кавитация представляет собой сложный процесс воздействия пузырьков газа/пара в жидкости на объект, находящийся в сплошной среде. Дegrадация поверхности, возникающая при кавитационном воздействии, вызвана синергетическим эффектом образования ударных волн с высоким давлением и высокоскоростных микроструй [60]. В данном эксперименте для исследования устойчивости полимерного покрытия и иерархической структуры, получаемой в результате травления алюминия, использовали ультразвуковое воздействие. Из рис. 5 видно, что супергидрофобные образцы алюминия показывают устойчивость к данному типу механического воздействия – в первые 20 мин изменение контактного угла составляет несколько градусов. После 60 мин наблюдается резкое ухудшение гидрофобных свойств для образцов, модифицированных поли-(ТЭМА-*co*-ГМА), остальные образцы сохраняют высокие контактные углы и гетерогенный режим смачивания, при этом для всех образцов изменение массы не наблюдается. Важно отметить, что увеличение количества атомов фтора в элементарном звене полимерных модификаторов обеспечивает увеличение стабильности супергидрофобного состояния и наблюдается устойчивость покрытий к кавитационному воздействию.

Кроме того, изучали влияние структуры и состава полимерного модификатора на абразивное истирание согласно стандарту ASTM F735.

Из рис. 6 видно, что механическое воздействие на модифицированный текстурированный алюминий приводит к заметному ухудшению свойств – после 25 мин эксперимента контактный угол снижается до  $150^\circ$ . Структура полимерного модификатора оказывает влияние на характер зависимости: увеличение количества атомов фтора в элементарном звене с 3 до 7 атомов позволяет не только уменьшить свободную энергию поверхности, приводящую к снижению смачиваемости материала, но и снижает коэффициент трения, при этом замедляется деградация гидрофобных свойств с сохранением угла смачивания выше  $160^\circ$  после 12 мин испытания. При этом выяснено, что кратное нанесение полимерных покрытий не оказывает влияния на механическую устойчивость. Микрошероховатость текстурированного алюминия, получаемая в результате химического травления, имеет “мягкую” аморфную структуру, и в результате истирания (рис. 7) характерно постепенное разрушение приповерхностного слоя с образованием более сглаженных структур, приводящее к механически индуцированному уносу или перераспределению макромолекул гидрофобизатора на поверхности.

Влияние природы подложки и характера микро-текстуры поверхности также являлось предметом исследования в ходе абразивного эксперимента. В качестве подложки сравнения использовали супергидрофобную ХБТ, микроструктура поверхности которой образована переплетением нитей, волокон и микроволокон. Из рис. 8а видно, что для данного материала характерна гораздо большая устойчивость гидрофобных свойств в сравнении с модифицированным алюминием. Для покрытий поли-(ГИМА-*co*-ГМА) и поли-(ГБМА-*co*-ГМА) с увеличенным содержанием фтора наблюдается сохранение супергидрофобного состояния после 600 мин абразивного воздействия.





**Рис. 8.** (а) Изменение угла смачивания от времени абразивного воздействия (согласно ASTM F735) на поверхность ХБТ, модифицированной: 1 – поли-(ТЭМА-со-ГМА); 2 – поли-(ГИМА-со-ГМА); 3 – поли-(ГБМА-со-ГМА); (б) СЭМ-изображение поверхности ХБТ после абразивного воздействия.

Волокна ХБТ в результате механического воздействия способны к обратимой деформации, что обеспечивает увеличение устойчивости гидрофобных свойств поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами на основе фторалкилметакрилатов, к абразивному воздействию. Из рис. 8б видно, что на ткани в результате абразивного теста наблюдается разрушение поверхностных волокон и образование новой поверхности. Стоит отметить, что в ходе модификации молекулы гидрофобизатора могут закрепляться не только на поверхности волокон, но и мигрировать вглубь, что позволяет получать материалы, способные к восстановлению свойств. В результате отмытки образцов ХБТ, подвергнутых испытанию в течение 600 мин, в МЭК наблюдается восстановление углов смачивания выше  $160^\circ$  за счет подвижности микроструктуры и перераспределения макромолекул модификатора на поверхности волокон и микроволокон.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные покрытия на основе ряда реакционноспособных сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием атомов фтора в элементарном звене от 3 до 7 в результате достижения устойчивого гетерогенного режима смачивания с углами смачивания до  $170^\circ$  обеспечивают стабильность свойств при длительных контактах (до 192 ч) с агрессивными средами и устойчивость к действию механических воздействий. Полимерные покрытия препятствуют проникновению коррозионных сред внутрь иерархической структуры, придают высокую устойчивость

к кавитационному воздействию и при контактах с агрессивными средами. Увеличение количества атомов фтора в мономерном звене и нанесение нескольких слоев сополимера приводят к улучшению стабильности гидрофобных свойств, лучшие результаты показывают образцы, модифицированные сополимером поли-(ГБМА-со-ГМА): после 192 ч контакта с растворами агрессивных сред покрытия сохраняют супергидрофобные свойства со значениями угла смачивания до  $152^\circ$ . Показано, что механическая стойкость к истиранию (согласно ASTM F735) напрямую зависит от природы субстрата и трибологических свойств полимерного покрытия: увеличение количества атомов фтора в мономерном звене за счет снижения коэффициента трения замедляет деградацию аморфной поверхности текстурированного алюминия с сохранением угла смачивания свыше  $160^\circ$  после 12 мин, а микротекстура ткани, способная к обратимой деформации, обеспечивает сохранение супергидрофобного состояния после 600 мин абразивного воздействия.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-73-00094.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nosonovsky M., Bhushan B.* Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2009. V. 14. № 4. P. 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.004>
2. *Sharafudeen R.* Smart superhydrophobic anticorrosive coatings in *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*, Elsevier, 2020. P. 515–534. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00009-4>
3. *Azimi Yancheshme A., Momen G., Jafari Aminabadi R.* Mechanisms of ice formation and propagation on superhydrophobic surfaces: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 279. P. 102155. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102155>.
4. *Boveri G., Corozzi A., Veronesi F. et al.* Different approaches to low-wettability materials for freezing environments: Design, performance and durability // *Coatings*. 2021. V. 11. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.3390/coatings11010077>
5. *Tzianou M., Thomopoulos G., Vourdas N. et al.* Tailoring wetting properties at extremes states to obtain antifogging functionality // *Advanced Functional Materials*. 2021. V. 31. № 1. P. 2006687. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006687>
6. *Park J.T., Kim J.H., Lee D.* Excellent anti-fogging dye-sensitized solar cells based on superhydrophilic nanoparticle coatings // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 13. P. 7362–7368. <https://doi.org/10.1039/C4NR00919C>.
7. *Hwang G.B., Page K., Patir A. et al.* The anti-biofouling properties of superhydrophobic surfaces are short-lived // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 6050–6058. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02293>
8. *Roach P., Shirtcliffe N.* Superhydrophobicity and Self-Cleaning // In: *Self-Cleaning Materials and Surfaces*, Wiley, 2013. P. 1–32. <https://doi.org/10.1002/9781118652336.ch1>
9. *Shadmani S., Khodaei M., Chen X. et al.* Superhydrophobicity through Coatings Prepared by Chemical Methods // In: *Superhydrophobic Surfaces—Fabrications to Practical Applications*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92626>
10. *Dimitrakellis P., Ellinas K., Kaprou G.D. et al.* Bactericidal action of smooth and plasma micro-nanotextured polymeric surfaces with varying wettability, enhanced by incorporation of a biocidal agent // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2021. V. 306. № 4. P. 2000694. <https://doi.org/10.1002/mame.202000694>
11. *Song J., Chen P., Liu W.* A superhydrophobic and antibacterial surface coated on cotton fabrics by polydopamine // *Fibers and Polymers*. 2019. V. 20. № 7. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-1183-z>
12. *Pan S., Kota A.K., Mabry J.M., et al.* Superomniphobic surfaces for effective chemical shielding // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. № 2. P. 578–581. <https://doi.org/10.1021/ja310517s>
13. *Zhu Y., Yang F., Guo Z.* Bioinspired surfaces with special micro-structures and wettability for drag reduction: Which surface design will be a better choice? // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 6. P. 3463–3482. <https://doi.org/10.1039/D0NR07664C>
14. *Sarkiris P., Ellinas K., Gkiolas D. et al.* Motion of drops with different viscosities on micro-nanotextured surfaces of varying topography and wetting properties // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 35. P. 1902905. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902905>
15. *Hensel R., Finn A., Helbig R. et al.* Biologically inspired omniphobic surfaces by reverse imprint lithography // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 13. P. 2029–2033. <https://doi.org/10.1002/adma.201305408>
16. *Bellanger H., Darmanin T., Taffin de Givenchy E. et al.* Chemical and physical pathways for the preparation of superoleophobic surfaces and related wetting theories // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. № 5. P. 2694–2716. <https://doi.org/10.1021/cr400169m>
17. *Mele E., Bayer I.S., Nanni G. et al.* Biomimetic approach for liquid encapsulation with nanofibrillar cloaks // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 10. P. 2896–2902. <https://doi.org/10.1021/la4048177>
18. *Sas I., Gorga R.E., Joines J.A. et al.* Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2012. V. 50. № 12. P. 824–845. <https://doi.org/10.1002/polb.23070>
19. *Hozumi A., McCarthy T.J.* Ultralyophobic oxidized aluminum surfaces exhibiting negligible contact angle hysteresis // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 4. P. 2567–2573. <https://doi.org/10.1021/la9028518>
20. *Liu K., Zhai J., Jiang L.* Fabrication and characterization of superhydrophobic Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 16. P. 165604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/16/165604>
21. *Qian B., Shen Z.* Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 20. P. 9007–9009. <https://doi.org/10.1021/la051308c>
22. *Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Domantovskii A.G. et al.* Preparation of stable superhydrophobic coatings on a paint surface with the use of laser treatment followed by hydrophobizer deposition // *Colloid Journal*. 2022. V. 84. № 4. P. 445–455. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040093>
23. *Cao L., Wan Y., Zhang Q.* Fabrication and mechanical durability of superhydrophobic films on aluminum // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 410. P. 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.035>

24. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D. et al.* Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminum alloy surface textured by nanosecond laser treatment // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 34. P. 19500–19508. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06217>
25. *Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E.* Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 250. P. 132–157. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003>
26. *Chengyu Wang, Cheng Piao C.L.* Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 119. № 3. P. 1667–1672. <https://doi.org/10.1002/app.32844>
27. *Chen X., He Y., Fan Y. et al.* Preparation of multi-functional superhydrophobic lanthanum surface on carbon steel via facile electrochemical method // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. № 12. P. 1030. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0563-0>
28. *Wang H., Zhang X., Liu Z. et al.* A superrobust superhydrophobic PSU composite coating with self-cleaning properties, wear resistance and corrosion resistance // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 13. P. 10930–10937. <https://doi.org/10.1039/C5RA22396B>
29. *Liu X., Gozubenli N., Choi B. et al.* Templated fabrication of periodic arrays of metallic and silicon nanorings with complex nanostructures // *Nanotechnology*. 2015. V. 26. № 5. P. 055603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/5/055603>
30. *Stepien M., Chinga-Carrasco G., Saarinen J.J. et al.* Wear resistance of nanoparticle coatings on paperboard // *Wear*. 2013. V. 307. № 1–2. P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.022>
31. *Wu L., Zhang J., Li B. et al.* Magnetically driven super durable superhydrophobic polyester materials for oil/water separation // *Polymer Chemistry*. 2014. V. 5. № 7. P. 2382. <https://doi.org/10.1039/c3py01478a>
32. *Xiu Y., Liu Y., Hess D.W. et al.* Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 15. P. 155705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155705>
33. *Jayan J.S., Jayadev D., Pillai Z.S. et al.* The stability of the superhydrophobic surfaces // In: *Superhydrophobic Polymer Coatings*. Elsevier, 2019. P. 123–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816671-0.00007-2>
34. *Cohen N., Dotan A., Dodiuk H. et al.* Superhydrophobic coatings and their durability // *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. V. 31. № 9. P. 1143–1155. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090600>
35. *Feng L., Yang Z., Zhai J. et al.* Superhydrophobicity of nanostructured carbon films in a wide range of pH values // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. № 35. P. 4217–4220. <https://doi.org/10.1002/anie.200351539>
36. *Zimmermann J., Artus G.R.J., Seeger S.* Long term studies on the chemical stability of a superhydrophobic silicone nanofilament coating // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. № 14. P. 5972–5979. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.118>
37. *Zeng C., Wang H., Zhou H. et al.* Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from an SU-8 derived surface coating // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 75. P. 61044–61050. <https://doi.org/10.1039/C5RA08040A>
38. *Ishizaki T., Masuda Y., Sakamoto M.* Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 8. P. 4780–4788. <https://doi.org/10.1021/la2002783>
39. *Bhushan B., Jung Y.C.* Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Progress in Materials Science*. 2011. V. 56. № 1. P. 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>
40. *Erbil H.Y., Demirel A.L., Avci Y. et al.* Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface // *Science*. 2003. V. 299. № 5611. P. 1377–1380. <https://doi.org/10.1126/science.1078365>
41. *Shiu J.-Y., Kuo C.-W., Chen P. et al.* Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces by nanosphere lithography // *Chemistry of Materials*. 2004. V. 16. № 4. P. 561–564. <https://doi.org/10.1021/cm034696h>
42. *Denman N., Emel'yanenko A.M., Serenko O.A. et al.* Characterization of superhydrophobic coatings based on PDMS and MQ resin on textured surfaces // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 4. P. 581–589. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600483>
43. *Wei Z.J., Liu W.L., Tian D. et al.* Preparation of lotus-like superhydrophobic fluoropolymer films // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. № 12. P. 3972–3976. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.059>
44. *Jisr R.M., Rmaile H.H., Schlenoff J.B.* Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. V. 44. № 5. P. 782–785. <https://doi.org/10.1002/anie.200461645>
45. *Cengiz U., Z. Avci M., Erbil H.Y. et al.* Superhydrophobic terpolymer nanofibers containing perfluoroethyl alkyl methacrylate by electrospinning // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. № 15. P. 5815–5821. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.107>
46. *Klimov V., Kolyaganova O., Bryuzgin E. et al.* Effect of the composition of copolymers based on glycidyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates on the free energy and lyophilic properties of the modified

- surface // *Polymers*. 2022. V. 14. № 10. P. 1960. <https://doi.org/10.3390/polym14101960>
47. *Bryuzgin E. V., Klimov V.V., Repin S.A. et al.* Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. 2017. V. 419. P. 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.222>
48. *Bryuzgin E., Klimov V., Le M.D. et al.* The Superhydrophobic state stability of coatings based on copolymers of glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates on cotton fabric surface // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21. № 5. P. 1032–1038. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9741-y>
49. *Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A.V. et al.* Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 25. P. 101255. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101255>
50. *Aveyard R., Saleem S.M.* Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1976. V. 72. P. 1609. <https://doi.org/10.1039/f19767201609>
51. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. et al.* Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: An unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18. № 4. P. 3131–3136. <https://doi.org/10.1039/C5CP06988B>
52. *Verho T., Bower C., Andrew P. et al.* Mechanically durable superhydrophobic surfaces // *Advanced Materials*. 2011. V. 23. № 5. P. 673–678. <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>
53. *Milionis A., Loth E., Bayer I.S.* Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. V. 229. P. 57–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>
54. *Yanagisawa T., Nakajima A., Sakai M. et al.* Preparation and abrasion resistance of transparent superhydrophobic coating by combining crater-like silica films with acicular boehmite powder // *Materials Science and Engineering: B*. 2009. V. 161. № 1–3. P. 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.11.016>
55. *Höhne S., Blank C., Mensch A. et al.* Superhydrophobic alumina surfaces based on polymer-stabilized oxide layers // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2009. V. 210. № 16. P. 1263–1271. <https://doi.org/10.1002/macp.200900096>
56. *Bayer I.S., Brown A., Steele A. et al.* Transforming anaerobic adhesives into highly durable and abrasion resistant superhydrophobic organoclay nanocomposite films: A new hybrid spray adhesive for tough superhydrophobicity // *Applied Physics Express*. 2009. V. 2. № 12. P. 125003. <https://doi.org/10.1143/APEX.2.125003>
57. *Jung Y.C., Bhushan B.* Mechanically durable carbon nanotube–composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 12. P. 4155–4163. <https://doi.org/10.1021/nn901509r>
58. *Huovinen E., Hirvi J., Suvanto M. et al.* Micro–micro hierarchy replacing micro–nano hierarchy: a precisely controlled way to produce wear-resistant superhydrophobic polymer surfaces // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 41. P. 14747–14755. <https://doi.org/10.1021/la303358h>
59. *Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G. et al.* Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 513–517. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202>
60. *García G.L., López-Ríos V., Espinosa A. et al.* Cavitation resistance of epoxy-based multilayer coatings: Surface damage and crack growth kinetics during the incubation stage // *Wear*. 2014. V. 316. № 1–2. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.04.007>